

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-022037

(43)Date of publication of application : 24.01.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01M 4/86  
H01M 8/10

(21)Application number : 05-178544

(71)Applicant : AQUEOUS RES:KK

(22)Date of filing : 28.06.1993

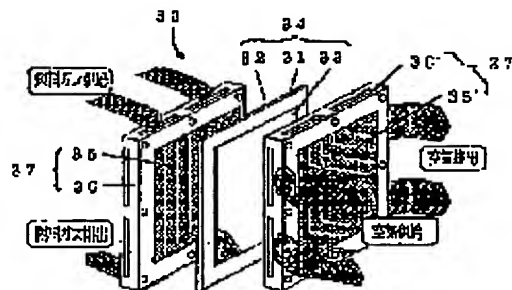
(72)Inventor : TAKADA CHIKAYUKI

## (54) FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance power generation efficiency and to prevent current collector material from being corroded by a sulfonic group in a macromolecular ion exchange membrane by using, in place of a carbon sheet conventionally used as a gas exchange membrane or a current collector, a material that is more excellent in the ability to supply gas and of smaller resistance than the carbon sheet.

**CONSTITUTION:** Polar chamber structures 37, 37', each comprising a gas supply layer 35, 35' made from a porous material joined to the inside surface of a separator 36, 36', are disposed on both sides of an electrode structure 34 comprising a fuel electrode 32 and an oxide electrode 33 formed on both sides of a solid polyelectrolyte 31, and at-once pressurization from outside the polar chamber structures is carried out for integral lamination, thus providing a unit fuel cell 30. Corrosion resisting carbon layers are formed on the respective outer surfaces of the fuel electrode and the oxide electrode, and the gas supply layers and the corrosion resisting carbon layers are joined together by the at-once pressurization into an anchored, confounded state.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-22037

(43) 公開日 平成7年(1995)1月24日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 M 8/02  
4/86  
8/10

識別記号

E 9444-4K  
M  
9444-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-178544

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 591261509

株式会社エクス・リサーチ  
東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(72) 発明者 高田 慎之

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株  
式会社エクス・リサーチ内

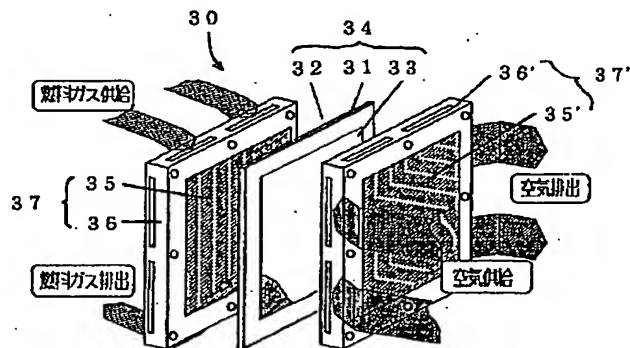
(74) 代理人 弁理士 ▲桑▼原 史生

(54) 【発明の名称】 燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電解質として高分子イオン交換膜を用いる固体高分子型燃料電池において、ガス交換膜ないし集電体として従来用いられてきたカーボンシートに代えて、よりガス供給能に優れると共に抵抗の小さな材料を用い、これによって発電効率を向上させると共に、高分子イオン交換膜中のスルホン酸基によって集電体の材料が腐食されることを防止する。

【構成】 固体高分子電解質31の両側に燃料極32と酸化極33とが形成された電極構造体34の両側に、セパレータ36、36'の内側面に多孔質金属材料よりなるガス供給層35、35'が接合されてなる極室構造体37、37'が配され、極室構造体の外側より一括加圧処理して一体的に積層し、単セルの燃料電池30が得られる。燃料極および酸化極の外側側には耐触カーボン層が形成され、前記一括加圧処理により、ガス供給層と耐触カーボン層とが互いに投錨的に交絡した状態にて接合されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質と該電解質の両側に燃料極及び酸化極を配してなる燃料電池であって、これら燃料極及び酸化極の少なくとも一方が、ガス供給可能な多孔質金属材料よりなるガス供給層と、前記ガス供給層から供給されるガスを電池反応させるために前記電解質に接して設けられる触媒層と、これらガス供給層と触媒層との間に設けられて前記ガス供給層と投錨的に交絡された状態で接合され、前記電解質中の強酸性成分に対して耐触性を示す材料よりなる耐触層と、を有してなることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 電解質と該電解質の両側に燃料極及び酸化極を配してなる燃料電池であって、これら燃料極及び酸化極の少なくとも一方が、ガス供給可能な多孔質金属材料よりなるガス供給層と、前記ガス供給層から供給されるガスを電池反応させるために前記電解質に接して設けられる触媒層と、これらガス供給層と触媒層との間に設けられて前記ガス供給層と投錨的に交絡された状態で接合され、前記電解質中の強酸性成分に対して耐触性を示す材料よりなる耐触層と、前記ガス供給層の非触媒層側に拡散接合される導電性のセパレータと、を有してなることを特徴とする燃料電池。

【請求項3】 前記ガス供給層の多孔質金属材料がニッケル発泡体よりなることを特徴とする請求項1または2の燃料電池。

【請求項4】 前記耐触層がカーボンよりなることを特徴とする請求項1または2の燃料電池。

【請求項5】 前記触媒層に前記電解質に含まれる強酸性成分と同一成分が含まれることを特徴とする請求項1または2の燃料電池。

【請求項6】 電解質と、該電解質の両側に接して設けられる触媒層と、該触媒層の外側に設けられる電解質成分への耐触性材料からなる耐触層とが一体的に接合されてなる電極構造体を作成し、一方、ガス供給可能な多孔質金属材料よりなるガス供給層と導電性セパレータとを接合して極室構造体を作成し、前記電極構造体における前記耐触層と前記極室構造体における前記ガス供給層とを接合して前記耐触層と前記ガス供給層とが投錨的に交絡された状態とすることを特徴とする燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料電池に関し、特に、電解質として高分子イオン交換膜を用いる固体高分子型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質として、例えばデュポン社からナフィオン (Nafion-登録商標) の商品名の下に提

供されるパーフルオロカーボンスルホン酸重合体等の高分子イオン交換膜を用い、この電解質の両側に燃料極と空気極とを配し、燃料極と酸化極とにそれぞれ水素と酸素とを供給することによって電池反応を得る、いわゆる固体高分子型燃料電池は公知である。

【0003】 この固体高分子型燃料電池は、小型軽量化することができ、電解質が固体であるために逸失のおそれがない等の有利性より、ガソリンエンジンに代えて或いは併用して作動させる電気モータの電源として車載用に適するものとして注目されている。

【0004】 従来の固体高分子型燃料電池の構成例は、特開平3-295176号公報の第1図に記載の通りであって、固体高分子電解質膜1の両側に燃料極及び酸化極となるガス拡散電極2A、2Bを配し、燃料極となるガス拡散電極2Aにはガスセパレータ5を介して水素を供給すると共に、酸化極となるガス拡散電極2Bにはガスセパレータ6を介して酸素を供給するよう構成されている。

【0005】 セパレータは導電性の薄板 (たとえば金属製) により作られ、燃料電池を積層した場合に隣接する空気極、燃料極にそれぞれ供給される酸素と水素とが混合しないための仕切板の働きをする。また、セパレータは隣接する空気極と燃料極とを電気的に接続することによって、積層された燃料電池間を電気的に直列に接続させる。

【0006】 各々のガス拡散電極2A、2Bは、固体高分子電解質膜1の側の反応膜3A、3Bとガス供給側のガス拡散膜4A、4Bとが接合されてなる。

【0007】 ガス拡散膜4A、4Bは、ガスセパレータ5、6を介して供給されるガス (水素、酸素) を均等に拡散しつつ反応膜3A、3Bへと供給する役割を果たす必要があると共に、固体高分子電解質膜1に含まれるスルホン酸基 ( $-SO_3H$ ) によって腐食されないものであること、導電性を持つことが要求され、これらの要求を満たすものとして、一般にカーボンシートが用いられている。

【0008】 反応膜3A、3Bは、ガス拡散膜4A、4Bを経て供給されるガス (水素、酸素) によって、固体高分子電解質膜1との界面において電池反応を得るものであって、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の撥水性材料と白金 (Pt) や白金担持カーボン等の触媒粒子との混合物を焼結させたものが用いられている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、従来の燃料電池用電極におけるガス拡散膜として用いられるカーボンシートは、一般に抵抗値が大きい。

【0010】 また、カーボンシートのガス透過性は、カーボンペーパーの一市販品のガス供給能のカタログ値で  $850\text{ml} \cdot \text{mm} / \text{h} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmA}$  程度である

に過ぎない。

【0011】そこで、発電効率を向上させるために、カーボンシートに比して、より小さな抵抗を有すると共により優れたガス透過性を有する材料を電極のガス拡散膜に用いることが望まれる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するため、従来のカーボンシートに代えて、ニッケル(Ni)発泡体等の多孔質金属材料を電極のガス拡散膜ないしガス供給層として用いることを想起した。そして、試験の結果、多孔質金属材料をガス拡散膜に用いた電極は、従来のカーボンシートをガス拡散膜に用いた電極に比べるときわめて比抵抗値が小さいものであることが判明した。また、ガス供給能についても、カーボンシートよりも更に良好であることが確認された。

【0013】しかるに、ニッケル等の金属は、電解質中のスルホン酸基に対する耐食性に乏しく、電解質と接触すると容易に腐食し、電解質中に溶出して電池反応に直接関与してしまうことに鑑み、これを防止するために、反応膜ないし触媒層との間に耐腐食性材料、特にカーボンよりなる層を介在させることを想起して、特願平5-27362の出願をなすに至った。

【0014】すなわち、この先願発明は、燃料極および酸化極を、それぞれ、ガス供給側に多孔質金属材料よりなるガス供給層を配すると共に、供給されるガスを電池反応させるための触媒層を固体電解質に接して設け、これらガス供給層と触媒層との間に電解質中の強酸性成分に対して耐食性を示す材料よりなる耐触層を介在させることによって構成した燃料電池である。

【0015】この先願発明によれば、従来の燃料電池の持つ不利欠点を解消することができるが、より抵抗値を低減させることを目的として改良を重ね、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明は、電解質と該電解質の両側に燃料極及び酸化極を配してなる燃料電池であって、これら燃料極及び酸化極の少なくとも一方が、ガス供給可能な多孔質金属材料よりなるガス供給層と、前記ガス供給層から供給されるガスを電池反応させるために前記電解質に接して設けられる触媒層と、これらガス供給層と触媒層との間に設けられて前記ガス供給層と投錨的に交絡された状態で接合され、前記電解質中の強酸性成分に対して耐触性を示す材料よりなる耐触層と、を有してなることを特徴とする。

【0017】更に、前記ガス供給層の非触媒層側に導電性のセパレータを拡散接合することができる。

【0018】このような構成の燃料電池は、電解質と、該電解質の両側に接して設けられる触媒層と、該触媒層の外側に設けられる電解質成分への耐触性材料からなる耐触層とが一体的に接合されてなる電極構造体を作成し、一方、ガス供給可能な多孔質金属材料よりなるガス

供給層と導電性セパレータとを接合して極室構造体を作成し、前記電極構造体における前記耐触層と前記極室構造体における前記ガス供給層とを接合して前記耐触層と前記ガス供給層とが投錨的に交絡された状態とすることによって製造される。

【0019】

【作用】多孔質金属材料よりなるガス供給層は、抵抗値が小さく、またガス供給能が良好であり、発電効率を高める作用を果たす。

【0020】ガス供給層と触媒層との間に介在される耐触層は、電解質中の強酸性成分、特にナフィオン等の固体高分子電解質が用いられた場合のスルホン酸基に対して耐食性を示す材料、例えばカーボンシートより形成され、ガス供給層の多孔質金属材料が該強酸性成分によって腐食されることを防止する。

【0021】ガス供給層と耐触層とが、前者の有する多孔性と後者の有する弾力性により、投錨的に交絡された状態で圧接されているため、これらの接触面積が増大される。また、圧接により、これらガス供給層および耐触層の厚みが縮小し、電極全体が薄く形成される。これらにより、電極の抵抗値が大幅に低減される。

【0022】

【実施例】図1は本発明による燃料電池の構成例を模式的に示すもので、固体高分子電解質10の両側に燃料極11及び酸化極15が積層されてなる。固体高分子電解質10をなすイオン交換樹脂としては一般にナフィオンが用いられるが、その他、例えばPSSA-PVA(ポリスチレンスルホン酸-ポリビニルアルコール共重合体)やPSSA-EVOH(ポリスチレンスルホン酸-エチレンビニルアルコール共重合体)等を用いることも可能である。

【0023】燃料極11には燃料としての水素ガスが供給され、酸化極15には酸化剤としての酸素を含む空気が供給される。公知のように、燃料極11においては $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の反応が、酸化極15においては $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 O$ の反応が、それぞれ得られ、水素イオンが燃料極11から固体高分子電解質10を通して酸化極15へと移動すると共に、電子が燃料極側セパレータ19から酸化極側セパレータ20に向かって流れ、電力が得られる。

【0024】燃料極11は、水素ガスが供給される側に多孔質金属材料よりなるガス供給層12、その内側に耐触カーボン層13、また固体高分子電解質10と接する側に触媒層14を有してなる。

【0025】ガス供給層12は、多孔質金属材料よりなり、例えばニッケル発泡体シートの市販品(厚さ800~1000 $\mu m$ )を7.5重量%程度のPTFE水溶液に2分間程度浸漬した後不活性ガス雰囲気乾燥させることによって撥水処理したものが用いられる。

【0026】カーボン層13としては、市販のカーボン

シートを用いることができる。一般に、カーボンシート中のカーボン粒子は、PTFE等の撥水材で表面被覆されている。

【0027】触媒層14は、触媒付きのカーボンに、固体高分子電解質10の成分であるイオン交換樹脂を混合し、この混合体をプレスやスクリーン印刷等の手法によりシート状に一体成形されてなる。

【0028】触媒としては白金が好適であるが、メタノール等の原料炭化水素ガスを改質装置によって水素リッチな状態として燃料極11に供給する場合であっても、幾分の一酸化炭素ガスの混入を避けることができない。そこで、供給される水素ガス中に含まれる一酸化炭素ガスによって白金が被毒されることを防止するため、白金とルテニウム(Ru)または白金とスズ(Sn)等の合金を触媒として用いることが好ましい。

【0029】一般にガス供給層12は500~800 $\mu$ mの厚さに形成される。カーボン層13及び触媒層14の厚さは一般に前者が100~150 $\mu$ m程度、後者が40~50 $\mu$ m程度であるが、各々の作用を損なわない限りにおいてできるだけ薄いものを用い、また各層どうしの接触面積を増大させることが、電極全体としての抵抗値を低減させる上において有利である。

【0030】この観点より、ガス供給層12とカーボン層13とは、前者の多孔性と後者の弾力性を利用して、投機的に交絡した状態として圧接されている。これにより、燃料極11の厚みが低減される。

【0031】酸化極15の構成及び製造方法も燃料極11と略同様であって、空気ガスが供給される側に多孔質金属材料よりなるガス供給層16、その内側にカーボン層17、また固体高分子電解質10と接する側に触媒層18を有してなり、ガス供給層16とカーボン層17とは投機的に交絡した状態に圧接されている。

【0032】ただし、改質器と共に適応する場合には、空気が供給される酸化極15の触媒層18にあっては、燃料極11の触媒層14において考慮したような一酸化炭素による被毒の問題は生じないので、触媒には白金単体が用いられる。

【0033】燃料極11におけるガス供給層12および酸化極15におけるガス供給層16の外側には、供給されるガスを均等に拡散するためのガスセパレータを設けることができる。この場合、ガス供給層をガスセパレータの片側に接合して極室構造体とし、2つの極室構造体を、耐触カーボン層および触媒層を固体電解質の両側に形成してなる電極構造体の両側から10~20kg/cm<sup>2</sup>程度のコールドプレスにて一括加圧処理することによって、本発明の燃料電池が得られる。

【0034】この燃料電池の製造工程を以下に説明する。

#### 1. 電極構造体のアSEMBル工程

PTFE等により撥水処理されたカーボンシートの片面

に、カーボン粉末にPtまたはPt/Ru触媒を担持させたものと、固体電解質として用いられるNafion等のイオン交換膜と、水やアルコール、グリセリン等の粘稠剤とを混合してなるペースト成分をスクリーン印刷により塗布した後、ペースト成分中の粘稠剤を80℃のN<sub>2</sub>ガス中あるいは低真空中にて乾燥除去する。このようにして、カーボンシートの片面に反応層(触媒層)が形成される。

【0035】このカーボンシート+反応層を2つ用意し、反応層を内側にして、固体電解質(イオン交換膜)の両側にそれぞれ配置し、ホットプレス(130℃、印加荷重150kg/cm<sup>2</sup>以下、20sec~3min)により接合する。

【0036】かくして、固体電解質31の両側に燃料極32および酸化極33が形成されてなる電極構造体34が得られる(図2)。32aおよび33aは反応層、32bおよび33bは耐触カーボン層である。

#### 2. 極室構造体のアSEMBル工程

発泡Ni(例えば住友電工製「セルメット(商標名)」)あるいはメッシュ状SUS(例えば日本精線製「ナスロン(商標名)」)等よりなる多孔質金属材料を用い、これをPTFEディパージョン中に浸漬した後、350℃のN<sub>2</sub>ガス中にて乾燥熔融して撥水化处理する。

【0037】撥水化处理された多孔質金属材料を、Al、Cuまたは稠密(=ガス透過率が略0である状態)カーボン等よりなるセパレータ材の片面に接合し、ガスの気密性を保持するために圧接部に熱硬化性樹脂接着剤等よりなるシーリング剤を注入する。

【0038】かくして、多孔質金属材料よりなるガス供給層35がセパレータ36と一体化されてなる極室構造体37が得られる(図3)。38は注入されたシーリング剤である。

#### 3. 単セルのアSEMBル工程

図2の電極構造体34の両側に、図3の極室構造体37、37'を、ガス供給層35、35'を内側にして配置し、セパレータ36、36'の外側より10kg/cm<sup>2</sup>程度の印加荷重にて一括加圧処理し、この状態を維持しつつ80℃程度の大気中にてシーリング剤38、38'を乾燥硬化する。更に、セパレータ36、36'の露出内面にシーリング剤39、39'を注入し、同様に80℃程度の大気中にて乾燥硬化して、図4および図5に示されるような構造の単セル30が得られる。

#### 4. セル積層工程

上記のようにして得られた単セル30のセパレータ(36、36')の外面に同様のガス供給層を接合し、予め作成しておいた同様の極室構造体との間に同様の電極構造体を挟んで同様に両側から加圧することにより、2セル分または3セル分の積層体が得られる。

【0039】この積層工程を繰り返すことにより、任意

の個数分のセルの積層体得られる。図6は4セル分の積層体40を示す。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、ガス供給能が向上されると共に抵抗が大幅に低減され、発電効率の優れた燃料電池が供給される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による燃料電池の構成例を模式的に示す図である。

【図2】本発明の燃料電池を構成する電極構造体を模式的に示す図である。

【図3】本発明の燃料電池を構成する極室構造体を模式的に示す図である。

【図4】図2の電極構造体を挟んで2個の図3の極室構造体が一括加圧処理されてなる単セルの構成を模式的に示す図である。

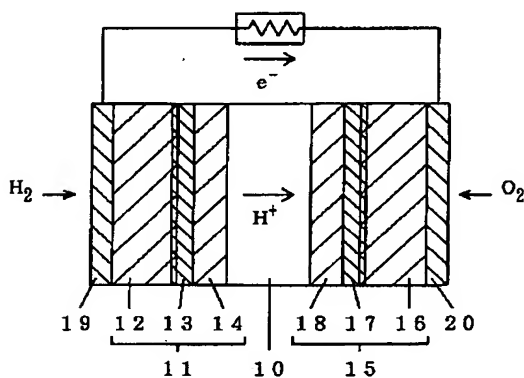
【図5】図4と同様の単セルの構成を示す分解斜視図である。

【図6】図4の単セルを積層してなる積層体を模式的に示す図である。

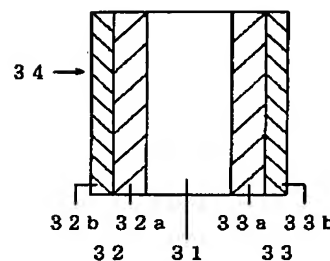
【符号の説明】

- 10 固体高分子電解質
- 11 燃料極
- 12 ガス供給層
- 13 カーボン層（耐触層）
- 14 触媒層
- 15 酸化極
- 16 ガス供給層
- 17 カーボン層（耐触層）
- 18 触媒層
- 19、20 セパレータ
- 30 単セル
- 31 固体電解質
- 32 燃料極
- 33 酸化極
- 34 電極構造体
- 35 ガス供給層
- 36 セパレータ
- 37 極室構造体
- 40 セル積層体

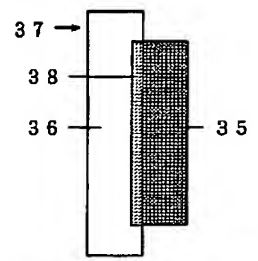
【図1】



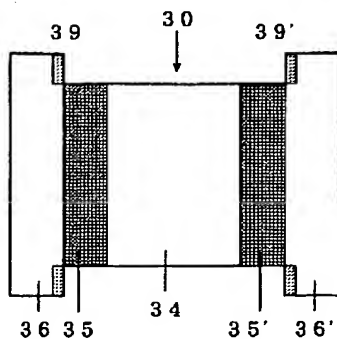
【図2】



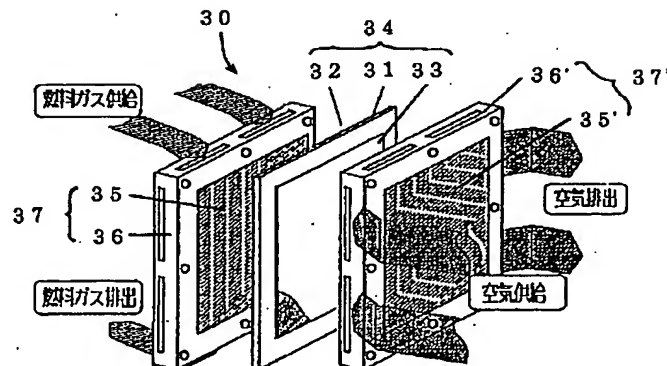
【図3】



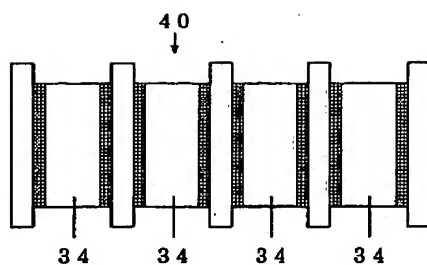
【図4】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年7月13日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】 ガス供給層12は、多孔質金属材料よりなり、例えばニッケル発泡体シートの市販品（厚さ800～1000μm）を7.5重量%程度のPTFE水溶液に2分間程度浸漬した後不活性ガス雰囲気乾燥させることによって撥水化処理したものが用いられる。